

**Molekulák közötti kölcsönhatások vizsgálata
kondenzált fázisokban**

Akadémiai doktori értekezés

Bakó Imre

**Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont,
Szerkezeti Kémiai Intézet**

2006

Bevezetés és célkitűzés

Az anyagok makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságai közötti kapcsolat felderítése és értelmezése már régóta a tudományos érdeklődés középpontjában áll. Az anyag részecskéi közötti kölcsönhatások meghatározzák a rendszer dinamikai, termodinamikai tulajdonságait, és szerkezetét. Reális rendszerek vizsgálatakor, ami jelen dolgozat célja is, először modellt kell alkotnunk. A modellalkotás lényeges része az anyag alkotórészei közötti kölcsönhatás ismerete. A részecskék között ható kölcsönhatásokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a kölcsönhatás milyen gyorsan változik a távolság függvényében. Abban az esetben, ha a kölcsönhatás lassabban csökken, mint r^{-d} (d a rendszer dimenziója), hosszú távú kölcsönhatásokról beszélünk. Ilyen kölcsönhatások, pl. a Coulomb és a dipólus-dipólus kölcsönhatás. Minden más típusú kölcsönhatást rövidtávú kölcsönhatásnak nevezhetünk. Ezek leírására egyrészt egy vonzó jellegű diszperziós és egy taszító jellegű, a Pauli elvből származtatható tagot használhatunk. Ez utóbbi a molekula alakjára, méretére jellemző. A rövidtávú kölcsönhatások egy másik formája, amikor a részecskék között gyenge kémiai kötés vagy töltésátlépés figyelhető meg. Ezek minden esetben valamilyen irányított rendezettséget okoznak az anyagi rendszerekben. Az egyik ilyen jellegű kölcsönhatás a hidrogénkötés, amely számos, a biológiában fontos szerepet játszó molekula (pl. fehérjék, DNS, poliszacharidok) térszerkezetének meghatározásában is jelentős szerepet játszik. Az általam is vizsgált folyadékok, pl. alkoholok, vizes oldatok szerkezetének meghatározásában is jelentős szerepe van a H-kötésnek. A H-kötés tipikus képződési entalpiája 10-30 kJ/mol között van, de léteznek ennél gyengébb (CH...O típusú kölcsönhatás) és lényegesen erősebb H-kötéses rendszerek is. Ilyen H-kötés például két HF molekula, vagy egy hangyasav molekula és egy formiát ion között alakul ki. Az oldatokban az ionok (elsősorban a kis méretű kationok) körül szintén jelentős rendezettség figyelhető meg az első hidrát-

illetve szolvátszférában. Ebben az esetben az első szférában levő molekulák elektronszerkezete jelentősen megváltozik a szabad molekulák elektronszerkezetéhez képest.

Már az 1994-ben védett kandidátusi disszertációmban is a molekulák közötti kölcsönhatásokat, és az ezek következtében létrejövő különböző szerkezeteket vizsgáltam víz-metanol keverékekben, alkáli- és alkáliföldfémek metanolos oldataiban és folyadékfázisú hangyasavban. Ezekben a vizsgálatokban klasszikus molekuláris dinamikai szimulációs és röntgendiffrakciós kísérleti módszert használtam. Jelen dolgozatomban a kandidátusi disszertációm megvédése után elvégzett munkámat mutatom be.

A dolgozat első négy fejezetében a molekuláris folyadékok terén elvégzett munkámról írtam, míg az ötödik fejezetben azok a vizsgálataim találhatók, amelyek molekulák fémeken történő adszorpciójával foglalkoznak.

A dolgozatomban leírt vizsgálatok fő célja a kondenzált fázisban kialakuló különböző szerkezetek meghatározása kísérleti és elméleti módszerekkel. A kísérleti módszerek közül az anyag mikroszkopikus szerkezetéről direkt információkat szolgáltató röntgen- és neutrondiffrakciós módszereket alkalmaztam. Ezeket a vizsgálatokat alapvetően két célra használtam fel: A H-kötéses folyadékok, oldatok szerkezetére vonatkozó információ szerzésére, amelyeket a korrigált mérési adatokból illesztési eljárások segítségével kaptam meg; valamint a valós rendszerek leírására alkotott modellek tesztelésére.

Az általam alkalmazott elméleti módszereket két fő csoportra lehet osztani:

1. A molekulák közötti, és a molekulákon belüli kölcsönhatások vizsgálatára alkalmas kvantumkémiai módszerek, amelyek az energiaminimumhoz tartozó állapotokról szolgáltatnak információt.

2. Különböző típusú molekuláris dinamikai szimulációk. Itt alapvetően szintén két típust alkalmazok aszerint, hogy a molekulák közötti kölcsönhatást leíró függvény analitikus alakban van megadva, vagy *ab initio* módon számoljuk

Új tudományos eredményeim

1. Metanol, metilamin és metántiol folyadékfázisú szerkezetének vizsgálata

- *Ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével megmutattam, hogy a H-kötések erőssége a metanol, metilamin és metántiol homodimerek esetén ebben a sorrendben csökken.
- Molekuláris dinamikai szimulációs számítások segítségével megállapítottuk, hogy a folyadékfázisú metanol és metántiol esetében a szerkezetet alapvetően H-kötésekkel összekötött elágazó láncú szerkezetek határozzák meg. A folyadékfázisú metántiol esetén a láncok hossza lényegesen rövidebb, mint a folyadékfázisú metanol esetében. Megmutattuk, hogy a folyadékfázisú metilamin szerkezete a H-kötéses hálók tulajdonságai szempontjából a víznél megismert háromdimenziós összefüggő háló jellegű.
- Fordított Monte Carlo szimulációs vizsgálataink segítségével megmutattuk, hogy a folyadékfázisú metanol szerkezetét nem a Sarkar és mts. által javasolt hat metanol molekulából álló gyűrűk határozzák meg, hanem néhány molekulából álló H-kötéssel összekötött láncok.

2. 1,2- etándiol folyadékfázisú szerkezetének vizsgálata

- *Ab initio* kvantumkémiai számításokkal megmutattam, hogy az 1,2 - etándiol molekula esetén a domináns gáz fázisú szerkezet meghatározásában jelentős szerepe van az intramolekuláris H-kötéseknek. Vizsgálataim azt mutatták, hogy 1,2-etándiol molekulákból álló H-kötéses dimerek esetén az intramolekuláris H-kötések jelentősen torzulnak.

- Röntgen- és neutrodiffrakciós mérések segítségével megmutattam, hogy az 1,2-etándiol molekulának folyadékfázisban összesen három H-kötéses szomszédja van.

3. 2,2,2- trifluoroetanol folyadékfázisú szerkezetének vizsgálata

- 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) esetén *ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével megmutattam, hogy a molekula fluor atomja és OH csoportja között nem H-kötés jellegű, hanem elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel. A TFE molekulákból felépülő homodimerek esetén a molekulák között nemcsak OH..O jellegű H-kötések, hanem F..HO és F..HC típusúak is találhatók. A kölcsönhatási energia a TFE dimerek esetében kb. 2,0-4,0 kJ/mol energiával nagyobb, mint etanol homodimerek esetén (Etanol homodimerek esetében a kölcsönhatási energia kb. 20,0-22,0 kJ/mol).
- Neutrodiffrakciós mérések segítségével megállapítottam, hogy folyadék fázisú TFE-ben minden molekulának átlagosan 1,6 H-kötéses szomszédja van. A gauche és transz konformerek aránya folyadék állapotban 6:4.
- Molekuláris dinamikai szimulációk segítségével megmutattam, hogy a folyadékfázisú TFE esetén a rendszerben kialakuló H-kötéses láncok átlagos hossza lényegesen rövidebb, mint a folyadékfázisú etanol esetében.

4. Hangyasav folyadékfázisú szerkezetének vizsgálata

- Fordított Monte Carlo és *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációk segítségével megállapítottuk, hogy a folyadékfázisú hangyasavban a molekulák rövid H-kötéses láncokat alkotnak. Ezen vizsgálatok eredményei szerint a hangyasav molekulák geometriája folyadékállapotban nem torzul jelentős mértékben a gázfázisú geometriához képest. Szimulációs vizsgálatok segítségével megmutattuk, hogy a gázfázisban előforduló ciklikus dimerek jelenléte

folyadék állapotban nem volt jelentős. Az *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációkból származtatott dinamikai mennyiségek is (diffúziós állandók, orientációs idők, stb.) jó egyezést adnak a kísérleti adatokkal.)

- Neutrodiffrakciós méréseim eredményei jó egyezést mutattak mind a fordított Monte Carlo, mind az *ab initio* MD szimulációkból származó eredményekkel.

5. *Aprotikus dipoláris folyadékok szerkezetének vizsgálata*

- Megmutattuk, hogy a folyadékfázisú acetonitril (AN) és dimetilszulfoxid (DMSO) molekuláris dinamikai szimulációjából kapható teljes radiális eloszlásfüggvények jól egyeznek a röntgen és neutrodiffrakciós kísérletek eredményeivel.
- Új potenciálmodellt fejlesztettünk ki a DMSO dimerekben kialakuló kölcsönhatás leírására. Megmutattuk, hogy folyadékfázisú acetonitril esetében a dipólus-dipólus kölcsönhatásnak megfelelő antiparallel konfiguráció csak néhány legközelebbi szomszéd esetén áll fenn.

6. *Víz-acetonitril elegy vizsgálata*

- Víz-acetonitril rendszerek kisszögű neutrodiffrakciós vizsgálatával kimutattam a keverékben a lokális inhomogenitások létét $x_{AN}=0,2-0,6$ acetonitril móltört tartományban. Megállapítottam, hogy a molekulák aggregálódására jellemző Kirkwood-Buff integrálok (KBI), amelyek az előreszórési intenzitásból számolhatók, jó egyezést mutatnak a termodinamikai adatokból számolt KBI-kel.
- Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációink eredményei szintén a vizsgált rendszerben létező mikroheterogenitások jelenlétét mutatták. A szimulációkból számolt teljes radiális eloszlásfüggvények jó egyezést mutattak az általam röntgen- és neutrodiffrakció segítségével mért függvényekkel.

- *Ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével megmutattam, hogy két különböző típusú acetonitril-víz dimer szerkezet létezik: egy H-kötéses, és egy dipólus-dipólus kölcsönhatás jellegű. A kétféle szerkezet kölcsönhatási energiája nem különbözik egymástól jelentősen. A dipólus-dipólus típusú dimer léte magyarázatot ad a víz-AN keverékekben kis AN koncentrációnál észlelhető exoterm keverési hő kialakulására.

7. Li^+ ion solvatációjának vizsgálata

- *Ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével új $\text{Li}^+\dots\text{AN}$ és $\text{Li}^+\dots\text{DMSO}$ analitikus potenciálfüggvényt fejlesztettünk ki. Ezen függvények felhasználásával elvégzett molekuláris dinamikai szimulációk azt mutatták, hogy a Li^+ ion körül az első szférában 6 AN molekula, illetve 4 DMSO molekula található. Megállapítottuk, hogy a LiI koncentrációjának növelésével a Li^+ ion körül elhelyezkedő DMSO molekulák száma csökken, ugyanakkor a $\text{Li}^+\dots\text{I}^-$ kontakt ionpárok száma jelentősen megnő. Ezeket az eredményeket röntgen- és neutrodiffrakciós méréseink is megerősítették
- A LiI acetonitriles oldatában infravörös spektroszkópiai módszerrel kimutatták, hogy az acetonitril molekulák CN, és CC nyújtási, és CCN hajlítási módusai a nagyobb frekvenciák felé tolódnak el. Kvantumkémiai számításaimmal megmagyaráztam, hogy ez az eltolódás a $\text{Li}^+\dots\text{AN}$ kölcsönhatás miatt fellépő polarizáció, illetve a N magányos elektronpárjának csökkenő delokalizációjából ered.

8. Ca^{2+} ion hidratációjának és solvatációjának vizsgálata

- CaCl_2 metanolos és CaCl_2 vizes oldatának klasszikus molekuláris dinamikai szimulációjával megmutattam, hogy a kontakt és oldószerszeparált ionpárok száma a koncentráció növekedésével megnő. Megállapítottuk, hogy a neutrodiffrakciós mérések eredménye igen kevésbé függ a rendszerben létező Ca-Cl kontakt

ionpárok számától. Új Ca^{2+} -metanol párpotenciált fejlesztettem ki *ab initio* kvantumkémiai számítások alapján. Az ennek felhasználásával elvégzett szimulációkból származtatott totál radiális eloszlásfüggvények jó egyezést mutatnak a neutrodiffrakciós mérések eredményeivel. Megmutattam, hogy a vizsgált CaCl_2 metanos oldatokban az ionpárokra jellemző szerkezeti paraméterek pontosabban meghatározhatóak röntgendiffrakciós módszer alkalmazása esetén, mint neutrodiffrakciós méréssel.

- Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimulációt végeztem el Ca^{2+} hidratációjának tanulmányozása céljából. Ennek eredményei azt mutatták, hogy a kation körül az oldatban 6 vízmolekula található. Az *ab initio* kvantumkémiai számítások viszont arra utaltak, hogy a Ca^{2+} ion körül maximum 8 vízmolekula férhet el. Ekkor azonban a hetedik és nyolcadik molekula beépülési energiája már kisebb, mint abban az esetben, amikor az első szférában hat vízmolekula található, és a további két molekula a második szférába épül be. Ilyenkor az első és a második szféra között erős H-kötések alakulnak ki.

9. Metanol és $\text{Pt}(111)$, $\text{Pd}(111)$ és $\text{Rh}(111)$ felületek kölcsönhatásának vizsgálata

- Megmutattam, hogy a metanol molekula $\text{Pt}(111)$, $\text{Pd}(111)$, és $\text{Rh}(111)$ felületekkel történő kölcsönhatása alapvetően lokális jellegű. A kölcsönhatás során elektronszerkezeti változás alapvetően a fém d_z^2 és az oxigén magányos elektronpárján figyelhető meg.
- Számításaim azt mutatták, hogy egy H-kötéssel összetartott metanol dimer adszorpciója esetén a H-kötés megerősödik. Kísérleti és elméleti módszerek segítségével új modellt alkottunk a vizsgált felületeken kialakult láncszerű metanol szerkezetekre.

10. Hangyasav és Pt(111), Pd(111) és Rh(111) felületek kölcsönhatásának vizsgálata

- Elméleti módszerrel vizsgáltam a hangyasav molekula Pt(111), Pd(111), és Rh(111) felületre történő adszorpcióját. Ez a rendszer a hangyasav fémfelületen történő bomlásának intermediere lehet. Megmutattam, hogy a molekula adszorpciója során az OH kötés jelentősen meggyengül (hosszabb lesz).

A dolgozatban hivatkozott saját közlemények

S1. **I. Bakó**, G. Pálinkás

"*Ab initio* studies of methanol, methanethiol and methylamine dimer"

J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2002, 594, 179

S2. **I. Bakó**, P. Jedlovszky, G. Pálinkás

"Molecular clusters in liquid methanol and ethanol: a reverse Monte Carlo study"

J. Mol. Liq. 2000, 87, 243

S3. T. Kosztolányi, **I. Bakó**, G. Pálinkás

"Hydrogen bonding in liquid methanol, methylamine, and methanethiol studied by molecular-dynamics simulations"

J. Chem. Phys. 2003, 118, 4546

S4. **I. Bakó**, T. Radnai, M. C. Bellisent-Funel

"Investigation of structure of liquid 2,2,2 trifluoroethanol: Neutron diffraction, molecular dynamics, and *ab initio* quantum chemical study "

J. Chem. Phys. 2004, 121, 12472

S5. **I. Bakó** I, T. Grósz, G. Pálinkás, M. C. Bellisent-Funel

" Ethylene glycol dimers in the liquid phase: A study by x-ray and neutron diffraction"

J. Chem. Phys. 2003, 118, 3215

S6. P. Jedlovszky, **I. Bakó**, G. Pálinkás, J. C. Dore

"Structural investigation of liquid formic acid. X-ray and neutron diffraction and Reverse Monte Carlo Study"

Mol. Phys. 1995, 86, 87

S7. **I. Bakó**, G. Schubert, T. Megyes, G. Pálinkás, G. I. Swan, J. Dore, M. C. Bellisent-Funel

"Structural investigation of liquid formic acid by neutron diffraction. II: Isotopic substitution for DCOO[H/D]"

Chem. Phys. 2004, 306, 241

- S8. **I. Bakó**, J. Hutter, G. Pálincás
"Car-parrinello molecular dynamics simulation of liquid formic acid"
J. Phys. Chem. A 2006, 110, 2188
- S9. T. Radnai, **I. Bakó**, P. Jedlovszky, G. Pálincás
"Local order in dipolar aprotic liquid"
Mol. Sim. 1996, 16, 345
- S10. U. Onthong, T. Megyes, **I. Bakó**, T. Radnai, T. Grósz, K. Hermansson, M. Probst
"X-ray and Neutron Diffraction Study and Molecular Dynamics Simulations of Liquid DMSO"
Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 2136
- S11. **I. Bakó**, T. Megyes, T. Grósz, G. Pálincás, J. Dore,
"Structural investigation of water-acetonitrile mixtures: small-angle and wide-angle neutron diffraction study compared to molecular dynamics simulation"
J. Mol. Liq. 2006, 125, 174
- S12. **I. Bakó**, T. Megyes, G. Pálincás
"Structural investigation of water-acetonitrile mixtures: an *ab initio*, molecular dynamics and X-ray diffraction study"
Chem. Phys. 2005, 316, 235
- S13. T. Megyes, T. Grósz, T. Radnai, **I. Bakó**, G. Pálincás
"Solvation of Calcium Ion in Polar Solvents: an X-ray Diffraction and *Ab Initio* Study"
J. Phys. Chem. A 2004, 108, 7261
- S14. **I. Bakó**, J. Hutter, G. Pálincás
"Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion"
J. Chem. Phys. 2002, 117, 9838
- S15. T. Kosztolányi, **I. Bakó**, G. Pálincás
„Molecular dynamics study of CaCl₂ in liquid methanol”
J. Mol. Liq. 2006, 126, 1

- S16. T. Megyes, Sz. Bálint, **I. Bakó**, T. Grósz, T. Radnai, G. Pálinkás
"Solvation of calcium ion in methanol: Comparison of Diffraction Study and Molecular Dynamics Simulation"
Chem. Phys. 2006, 321, 100
- S17. T. Megyes, **I. Bakó**, Sz. Bálint, T. Grósz, T. Radnai
"Ion pairing in aqueous calcium chloride solutions: molecular dynamic and diffraction study"
J. Mol. Liq. közlésre elfogadva, 2006
- S18. **I. Bakó**, T. Megyes T. Radnai, G. Pálinkás, M. Probst
"Ab Initio Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulation Study of Lithium Iodide in Acetonitrile"
Z. Phys. Chem. 2004, 218, 643
- S19. A. K. Mollner, P. A. Brooksby, J. S. Loring, **I. Bakó**, G. Pálinkás, W. R. Fawcett
"Ion-Solvent Interactions in Acetonitrile Solutions of Lithium Iodide and Tetrabutylammonium Iodide"
J. Phys. Chem. A 2004, 108, 3344
- S20. U. Onthong, **I. Bakó**, T. Radnai, K. Hermansson, M. Probst
"Ab initio study of the interaction of dimethylsulfoxide with the ions Li⁺ and I⁻"
Int. J. Mass. Spect. 2003, 223, 263
- S21. U. Onthong, T. Megyes, **I. Bakó**, T. Radnai, T. Grósz, K. Hermansson, M. Probst
"Molecular Dynamics Simulation of Lithium Iodide in Liquid Dimethylsulfoxide"
Chem. Phys. Lett. 2005, 401, 217
- S22. T. Megyes, **I. Bakó**, T. Radnai, T. Grósz, M. Bróz, M. Probst
"Structural investigation of lithium iodide in liquid dimethyl sulfoxide: Comparison between experiment and computation"
Chem. Phys. 2006, 321, 100

S23. H. P. Koch G. Krenn, **I. Bakó**, R. Schennach

"A reflection absorption infrared spectroscopy and density-functional theory investigation of methanol dehydrogenation on Rh(111)/V alloy surfaces "

J. Chem. Phys. 2005, 122, 244720

S24. **I. Bakó**, G. Pálincás

"Vibration of small molecule on Pt(111) surface"

Surf. Sci. közlésre elfogadva, 2006

Dolgozat témájához kapcsolódó előadások

1. EMLG 2002, Rodosz, Görögország, 2002. szeptember 8.

"Car-Parinello Molecular Dynamics Simulation of Hydrated Calcium Ion"

2. ECOSS 22, Prága, Csehország, 2003. szeptember 7.

"Adsorption of water on Pd(111): Theory"

3. Workshop on *ab initio* phonon calculations, Krakkó, Lengyelország, 2004. december 2.

"Vibration of small molecules on Pd(111), Pt(111) and Rh(111) surfaces"

4. EMLG/JMLG meeting 2005, Prága, Csehország, 2005. szeptember 4.

"Application of Car-Parrinello molecular dynamics simulation method to molecular liquids: some example"

5. Gordon Research Conference (GRC) on Water and Aqueous Solutions, Plymouth, USA, 2006. július 30.

"Investigation of microheterogeneity in aqueous solution by different methods"

6. EMLG 2001, Vaals, Hollandia, 2001. szeptember

"*Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid formic acid"